

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ НА ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ЗОЛЫ

Кунилова И.В., Кравченко В.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, г. Москва, [ecoreagent@yandex.ru](mailto:ecoreagent@yandex.ru)*

Актуальность проводимых исследований обусловлена необходимостью вовлечения в переработку отходов сжигания углей теплоэлектростанций, имеющих широкие диапазоны элементного состава и структуры вследствие различного сырья и технологий сжигания. В России степень использования отходов сжигания углей не превышает 7-8 % [Зырянов, Зырянов, 2009]. В связи с высокой вариативностью вещественного состава отходов сжигания углей для каждой теплоэлектростанции фактически требуется разрабатывать свою технологию переработки отходов, которые в настоящее время в основном складываются в золоотвалах. В последнее десятилетие наиболее динамично развивается направление исследований комплексного использования отходов сжигания углей, предусматривающее попутное выделение потенциально ценных элементов [Таскин, 2014; Делицын и др., 2015; Ильенок, Арбузов, 2016], которые присутствуют в отходах сжигания углей, преимущественно, в виде кислородсодержащих соединений, в рассеянном состоянии, с низким содержанием (в среднем порядка 0.1-1 г/т). В Сибири и на Дальнем Востоке распространено использование низкоэнергетических углей Казахстана (Экибастузский угольный бассейн) в связи с их низкой стоимостью. Изучение физико-химических свойств золы уноса от сжигания экибастузских углей показало целесообразность извлечения галлия и получения коагулянта [Потапов др., 2016]. Из-за трудностей аналитического определения формы нахождения потенциально ценных элементов в золе в настоящее время экспериментально изучены недостаточно.

Проведение исследований по влиянию физико-химических процессов сжигания углей на минеральный состав золы и шлака энергетических котлов позволяет моделировать процесс сжигания углей заданного состава и определять качественный и количественный состав зольного материала. Проведены теоретические расчеты для определения состава с вариантами содержания некоторых ценных элементов – благородных металлов [Шпирт и др., 2013], а также для разработки мероприятий по оптимизации процессов сжигания [Коваль, 2011]. Целью данной работы являлось экспериментальное исследование изменения структуры

и состава угля Экибастузского угольного бассейна в результате сжигания при различных температурах для последующей проверки адекватности теоретических расчетов составов зольного материала.

Содержание основных зольных элементов в образце угля представлено в таблице 1.

Рентгенофазовый анализ образца исходного угля показал, что кристаллическая фаза составляет около 7 % и представлена в основном низкотемпературным кварцем (65 %), а также каолинитом (20 %), монтмориллонитом (9 %) и полевыми шпатами (5 %), также установлено наличие сидерита и кальцита (менее 1 %). Элементный анализ образца показал наличие редких элементов Zr 46 г/т, Се 22.4 г/т, Y 18 г/т, La 10.5 г/т, Nb 0.8 г/т. Методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом в Центре изучения природного вещества ИПКОН РАН установлено наличие в исходном угле в алюмосиликатной матрице мелкого зерна циркона  $ZrSiO_4$ .

Сжигание образцов измельченного угля проводили в муфельной печи в лодочках из термостойкого фарфора при температурах 800-1300 °С с шагом 100 °С. Анализ образцов зольного материала после сжигания угля проводили методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), инфракрасной (ИК) спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом.

С повышением температуры сжигания в зольном материале снижается содержание кальция и серы, а кремния – повышается, особенно при переходе от 1100 к 1200 °С. Поэтому, несмотря на то, что содержание ценных элементов максимально при 1300 °С, для последующего извлечения ценных элементов оптимальной следует считать температуру 1100 °С.

Анализ поверхности частиц зольного материала после сжигания при 1100-1300 °С показал, что материал представлен в основном частицами неправильной формы с рыхлой поверхностью. Установлено наличие нестехиометрических окисленных соединений серы (сульфатов) и соединений кремния и алюминия с повышенным содержанием кальция, а также примесями железа и марганца. При более высокой температуре

Таблица 1. Основные элементы в составе угля в % (по оксидам)

$Al_2O_3$	BaO	CaO	$Fe_2O_3$	$K_2O$	MgO	$Na_2O$	$P_2O_5$	$SiO_2$	SrO	$TiO_2$
5.71	0.01	0.42	0.61	0.29	0.29	0.30	0.06	10.97	0.02	0.25

1300 °С зафиксированы также сросшиеся в агломераты частицы силикатов кальция и сплавленные частицы на основе железа с примесями хрома, никеля, титана.

Методом КР-спектроскопии с использованием Раман-люминесцентного микроскопа Раммикс М523 установлено, что при сжигании образцов угля при температурах 800-1100 °С происходит потеря кристалличности структуры зольного материала с незначительным повышением степени аморфизации при увеличении температуры. При достижении 1200 °С повышается степень кристалличности структуры благодаря образованию новых фаз (максимумы в области 200-1200  $cm^{-1}$ ), в частности, муллита и  $ZrO_2$ .

Повышение температуры до 1200 °С вызывает различные изменения в ИК-Фурье спектрах МНПВО образцов зольного материала угля. В результате высокотемпературного воздействия происходит удаление адсорбированной воды, а также образуются новые фазы, что подтверждает увеличение кристалличности образцов. Полученные данные согласуются с исследованиями [Stuti et al., 2013]. Таким образом, золошлаковые отходы, полученные при более высокой температуре сжигания углей – 1200 °С и выше, будут давать меньшую полноту извлечения ценных элементов из-за образования более трудновыщелачиваемых фаз (муллита).

Для повышения степени извлечения ценных микроэлементов при выщелачивании с целью полной комплексной переработки золы необходимо проводить процесс сжигания бурых углей Экибастузского угольного бассейна при температуре 1100 °С.

Авторы благодарят за помощь в работе заведующего лабораторией ИПКОН РАН докт.техн.наук А.А. Лавриненко, канд.техн.наук О.Г. Лусиняна, канд. геол.-минер.наук Е.В. Копорулину.

*Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 2018–2020 гг. №П 39.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Делицын Л.М., Власов А.С., Мелентьев Г.Б., Рябов Ю.В. Угольная зола: отходы или сырье? // Редкие земли. 2015. № 2. С. 126-135.
2. Зырянов В.В., Зырянов Д.В. Зола уноса – техногенное сырье. М.: ИПЦ “Маска”. 2009. 320 С.
3. Ильенко С.С., Арбузов С.И. Минеральные формы редких элементов в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 2. С. 6-20.
4. Коваль Т.В. Повышение эффективности технологического процесса производства тепловой энергии на ТЭС за счет утилизации золы и шлака: дисс. к.т.н.: 05.14.14 [Место защиты: Вост.-Сиб. гос. технол. ун-т]. Иркутск. 2011. 173 с.
5. Потапов С.О., Свиридова М.Н., Танутров И.Н., Толокнов Д.А. Физико-химические свойства золы-уноса от сжигания экибастузских углей // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45. № 3. С. 36-39.
6. Таскин А.В. Анализ химического состава золошлаковых отходов ТЭС Дальневосточного региона как техногенных месторождений благородных металлов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2014. Отд. вып. 4: Нефть и газ. С. 259-271.
7. Шпирт М.Я., Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Гюльмалиев А.М. Термодинамическая оценка соединений золота, серебра и некоторых других микроэлементов, образующихся при сжигании бурого угля // Химия твердого топлива. 2013. № 5. С. 11–19.
8. Stuti K., Sakshi K., Sharma A., Renu H., Ashu R. Surface Modification of Fly Ash by Thermal Activation: ATR/FTIR Study // International Research Journal of Pure & Applied Chemistry. 2013. 3(4). P. 299-307.